(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년09월01일
(11) 등록번호 10-0979584
(24) 등록일자 2010년08월26일

(51) Int. Cl.
C08G 64/28 (2006.01) *C08G 64/00* (2006.01)
C08G 59/68 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7006570
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년08월11일
심사청구일자 2008년07월11일
(85) 번역문제출일자 2005년04월15일
(65) 공개번호 10-2005-0062621
(43) 공개일자 2005년06월23일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/025186
(87) 국제공개번호 WO 2004/035655
국제공개일자 2004년04월29일
(30) 우선권주장
10/271,363 2002년10월16일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
WO2002008311 A1
EP0306838 A
EP0434888 A
전체 청구항 수 : 총 25 항

(73) 특허권자
사빅 이노베이티브 플라스틱스 아이피 비.브이.
네덜란드 베겐 옵 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1
(72) 발명자
실바 제임스 마니오
미국 뉴욕주 12065 클리프톤 파크 노팅햄 웨이 노쓰 20
부이 피에르-앙드레
미국 뉴욕주 12065 클리프톤 파크 탈로우 우드 드라이브 178
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김창세, 장성구

심사관 : 이상우

(54) 폴리카보네이트의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 올리고머 클로로포메이트를 고분자량의 폴리카보네이트로 전환시키는 신규 방법에 관한 것이다. 올리고머 폴리카보네이트에 존재하는 하이드록실기 및 클로로포메이트기의 상대적인 농도 및 양을 조심스럽게 조절함으로써, 본 발명의 방법은 포스겐 사용을 최소화하면서 폴리카보네이트를 효율적으로 생성시킨다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 폴리카보네이트 생성물은 올리고머 클로로포메이트 출발 물질을 제조하는데 필요한 것 이상의 추가적인 포스겐을 필요로 하지 않으면서 완전히 캡핑된다. 본 발명의 방법은 검출될 수 없는 수준(5ppm 미만)의 방향족 하이드록실 말단기, 낮은 다분산도 및 낮은 수준의 잔류 단량체 및 말단 캡을 갖는 폴리카보네이트을 제공함으로써 단량체 및 말단 캡을 재순환시킬 필요가 없다.

(72) 발명자

피비에 토마스 조세프

미국 뉴욕주 12308 쉐넥터디 베드포드 로드 831

다다리스 데이비드 마이클

미국 뉴욕주 12020 볼스톤 스파 미들 스트리트 64

특허청구의 범위

청구항 1

계면 중합 조건하에서, 올리고머 클로로포메이트를 포함하는 용액을 산 수용체 및 촉매와 접촉시킴을 포함하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법으로서,

상기 올리고머 클로로포메이트 용액이 총(gross) 농도의 클로로포메이트기, 전체(total) 농도의 방향족 하이드록실기 및 순(net)농도의 클로로포메이트기를 갖고,

상기 클로로포메이트기의 순농도가 클로로포메이트기의 총 농도와 방향족 하이드록실기의 전체 농도의 차이로서, 상기 용액 1리터당 클로로포메이트기 0.04몰보다 큰 값을 갖는,

방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

클로로포메이트기의 순농도가 용액 1리터당 클로로포메이트기 0.04 내지 0.12몰의 범위인 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

유동 반응기 시스템에서 접촉을 수행하는 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

유동 반응기 시스템이 하나 이상의 관상 반응기, 하나 이상의 연속 교반식 탱크 반응기, 하나 이상의 루프 반응기, 하나 이상의 칼럼 반응기 또는 이들의 조합을 포함하는 제조방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

유동 반응기 시스템이 하나 이상의 연속 교반식 탱크 반응기를 포함하는 제조방법.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

유동 반응기 시스템이 하나 이상의 관상 반응기를 포함하는 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

회분식 반응기 시스템에서 접촉을 수행하는 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

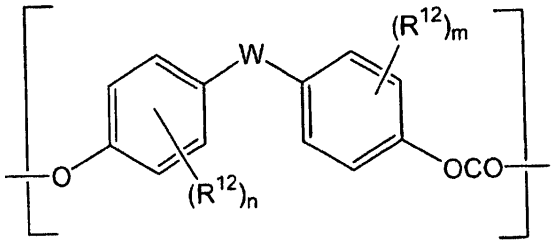
회분식 반응기 시스템이 교반식 탱크 반응기인 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

올리고머 클로로포메이트가 하기 화학식 IV의 구조를 갖는 반복 단위를 포함하는 제조방법:

화학식 IV

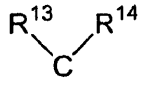


상기 식에서,

R^{12}는 각각 독립적으로 할로겐원자, 나이트로기, 사이아노기, C_1-C_{20} 알킬기, C_4-C_{20} 사이클로알킬기 또는 C_6-C_{20} 아릴기이고;

n 및 m은 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

W는 결합, 산소원자, 황원자, SO_2 기, C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_6-C_{20} 방향족 라디칼, C_6-C_{20} 지환족 라디칼 또는



기 이고;

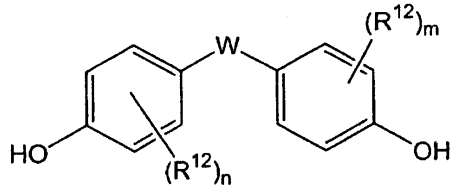
R^{13} 및 R^{14}는 독립적으로 수소원자, C_1-C_{20} 알킬기, C_4-C_{20} 사이클로알킬기 또는 C_4-C_{20} 아릴기이거나; 또는 R^{13}과 R^{14}는 함께 하나 이상의 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_5-C_{21} 아르알킬, C_5-C_{20} 사이클로알킬기 또는 이들의 조합에 의해 임의적으로 치환되는 C_4-C_{20} 지환족 고리를 형성한다.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

계면 조건하에서 하기 화학식 V의 구조를 갖는 하나 이상의 비스페놀과 포스겐을 반응시킴으로써 화학식 IV의 반복 단위를 포함하는 올리고머 클로로포메이트를 제조하는 제조방법:

화학식 V

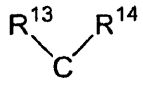


상기 식에서,

R^{12}는 각각 독립적으로 할로겐원자, 나이트로기, 사이아노기, C_1-C_{20} 알킬기, C_4-C_{20} 사이클로알킬기 또는 C_6-C_{20} 아릴기이고;

n 및 m은 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

W는 결합, 산소원자, 황원자, SO_2 기, C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_6-C_{20} 방향족 라디칼, C_6-C_{20} 지환족 라디칼 또는



기 이고;

R^{13} 및 R^{14}는 독립적으로 수소원자, C_1-C_{20} 알킬기, C_4-C_{20} 사이클로알킬기 또는 C_4-C_{20} 아릴기이거나; 또는 R^{13}과 R^{14}는 함께 하나 이상의 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_5-C_{21} 아르알킬, C_5-C_{20} 사이클로알킬기 또는 이들의 조합에 의

해 임의적으로 치환되는 C_4-C_{20} 지환족 고리를 형성한다.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

화학식 V의 구조를 갖는 비스페놀이 비스페놀 A; 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인; 2,2-비스(4-하이드록시-2-메틸페닐)프로페인; 2,2-비스(3-클로로-4-하이드록시페닐)프로페인; 2,2-비스(3-브로모-4-하이드록시페닐)프로페인; 2,2-비스(4-하이드록시-3-아이소프로필페닐)프로페인; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인; 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥세인; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인; 4,4'-다이하이드록시-1,1-바이페닐; 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이메틸-1,1-바이페닐; 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이옥틸-1,1-바이페닐; 4,4'-다이하이드록시다이페닐에터; 4,4'-다이하이드록시다이페닐티오에터; 1,3-비스(2-(4-하이드록시페닐)-2-프로필)벤젠; 1,3-비스(2-(4-하이드록시-3-메틸페닐)-2-프로필)벤젠; 1,4-비스(2-(4-하이드록시페닐)-2-프로필)벤젠; 및 1,4-비스(2-(4-하이드록시-3-메틸페닐)-2-프로필)벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제조방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

산 수용체가 알칼리금속 하이드록사이드, 알칼리토금속 하이드록사이드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제조방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

알칼리금속 하이드록사이드가 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제조방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

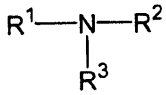
촉매가 3급 아민, 4급 암모늄 염, 4급 포스포늄 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 제조방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

촉매가 하기 화학식 I의 구조를 갖는 하나 이상의 3급 아민인 제조방법:

화학식 I



상기 식에서,

R^1 내지 R^3는 독립적으로 결합, C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_4-C_{20} 사이클로알킬지방족 라디칼 또는 C_4-C_{20} 방향족 라디칼이다.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

3급 아민이 트라이에틸아민, 트라이뷰틸아민, N,N-다이아이디오프로필-N-에틸아민, 4-(N,N-다이메틸아미노)피리딘, N-에틸모폴린, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥테인 및 1,5-다이아자바이사이클로[4.3.0]논-5-엔으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제조방법.

청구항 17

제 1 항의 제조방법에 의해 제조된 폴리카보네이트.

청구항 18

제 1 항의 제조방법에 의해 제조된 공중합체 생성물을 포함하는 성형품.

청구항 19

(a) 올리고머 클로로포메이트를 포함하는 용액을 유동 반응기 내로 연속적으로 도입하는 단계;

(b) 산 수용체 및 촉매를 상기 유동 반응기 내로 연속적으로 도입하는 단계; 및

(c) 방향족 폴리카보네이트 생성물을 포함하는 유출물을 연속적으로 제거하는 단계

를 포함하는 방향족 폴리카보네이트의 제조방법으로서,

상기 올리고머 클로로포메이트 용액이 총 농도의 클로로포메이트기, 전체 농도의 방향족 하이드록실기 및 순농도의 클로로포메이트기를 갖고,

상기 클로로포메이트기의 순농도가 클로로포메이트기의 총 농도와 방향족 하이드록실기의 전체 농도의 차이로서, 상기 용액 1리터당 클로로포메이트기 0.04몰보다 큰 값을 갖는

방향족 폴리카보네이트의 제조방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

클로로포메이트기의 순농도가 용액 1리터당 클로로포메이트기 0.04 내지 0.12몰의 범위인 제조방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

유동 반응기 시스템이 하나 이상의 관상 반응기, 하나 이상의 연속 교반식 탱크 반응기, 하나 이상의 루프 반응기, 하나 이상의 칼럼 반응기 또는 이들의 조합을 포함하는 제조방법.

청구항 22

제 20 항에 있어서,

유동 반응기 시스템이 하나 이상의 연속 교반식 탱크 반응기를 포함하는 제조방법.

청구항 23

제 20 항에 있어서,

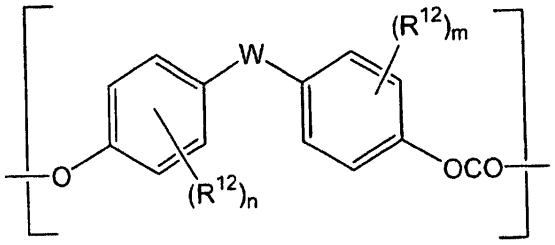
유동 반응기 시스템이 하나 이상의 관상 반응기를 포함하는 제조방법.

청구항 24

제 19 항에 있어서,

올리고머 클로로포메이트가 하기 화학식 IV의 구조를 갖는 반복 단위를 포함하는 제조방법:

화학식 IV

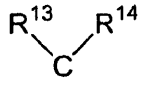


상기 식에서,

R^{12}는 각각 독립적으로 할로겐원자, 나이트로기, 사이아노기, C_1-C_{20} 알킬기, C_4-C_{20} 사이클로알킬기 또는 C_6-C_{20} 아릴기이고;

n 및 m은 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

W는 결합, 산소원자, 황원자, SO_2 기, C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_6-C_{20} 방향족 라디칼, C_6-C_{20} 지환족 라디칼 또는



기 이고;

R^{13} 및 R^{14}는 독립적으로 수소원자, C_1-C_{20} 알킬기, C_4-C_{20} 사이클로알킬기 또는 C_4-C_{20} 아릴기이거나; 또는 R^{13}과 R^{14}는 함께 하나 이상의 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_5-C_{21} 아르알킬, C_5-C_{20} 사이클로알킬기 또는 이들의 조합에 의해 임의적으로 치환되는 지환족 고리인 C_4-C_{20} 지환족 고리를 형성한다.

청구항 25

(a) 올리고머 클로로포메이트를 포함하는 메틸렌 클로라이드 용액을 유동 반응기 내로 연속적으로 도입하는 단계;

(b) 수산화나트륨과 물의 용액 및 메틸렌 클로라이드중 트라이에틸아민 촉매의 용액을 상기 유동 반응기 내로 연속적으로 도입하는 단계; 및

(c) 방향족 폴리카보네이트 생성물을 포함하는 유출물을 연속적으로 제거하는 단계

를 포함하는 비스페놀 A 폴리카보네이트의 제조방법으로서,

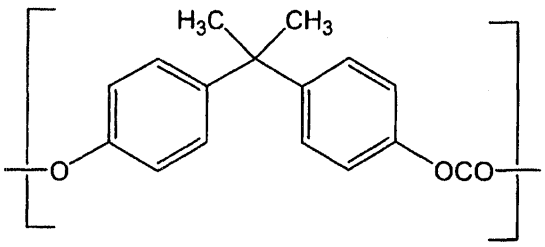
상기 올리고머 클로로포메이트 용액이 총 농도의 클로로포메이트기, 전체 농도의 방향족 하이드록실기 및 순농도의 클로로포메이트기를 갖고,

상기 클로로포메이트기의 순농도가 클로로포메이트기의 총 농도와 방향족 하이드록실기의 전체 농도의 차이로서, 상기 올리고머 클로로포메이트 용액 1리터당 클로로포메이트기 0.04 내지 0.12몰의 값을 갖고,

상기 올리고머 클로로포메이트가 하기 화학식 VII의 구조를 갖는 반복 단위를 포함하는

비스페놀 A 폴리카보네이트의 제조방법:

화학식 VII



명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리카보네이트를 생성시키기 위한 올리고머 클로로포메이트의 계면 중합 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 올리고머 클로로포메이트를 연속적으로 계면 중합시켜 방향족 폴리카보네이트를 생성시키는 효율적인 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 투명성, 인성 및 비교적 저렴한 가격으로 인해 높이 평가되는 폴리카보네이트는 전세계적으로 매년 10억파운드를 훨씬 넘는 규모로 생산된다. 격심하게 경쟁하는 전세계의 재료 시장에서의 폴리카보네이트의 중요성을 고려할 때, 폴리카보네이트를 제조하는 더욱 효율적인 신규 경로를 열심히 연구한다는 것은 놀라운 일이 아니다. 폴리카보네이트, 특히 비스페놀 A 폴리카보네이트 같은 방향족 폴리카보네이트를 제조하는 다수의 방법이 널리 공지되어 있다. 방향족 폴리카보네이트는 2가지의 주요 경로, 즉 "용융" 방법과 "계면" 방법으로 제조되어 왔고 현재도 제조되고 있다. 계면 방법은 전형적으로 계면 조건, 즉 산 수용체(예: 알칼리금속 하이드록사이드) 및 전형적으로 3급 아민(예: 트라이에틸아민) 또는 하나 이상의 상 전달 촉매(예: 테트라뷰틸암모늄 브로마이드)와 조합된 3급 아민인 촉매의 존재하에 수-비혼화성 용매(예: 메틸렌 클로라이드) 중에서의 반응을 통상적으로 포함하는 조건하에서, 비스페놀을 포스겐과 반응시킴을 특징으로 한다.

[0003] 폴리카보네이트를 제조하기 위한 계면 방법의 한 변형은 종종 "BCF" 방법으로 불리는 비스클로로포메이트 방법이며, 이 방법에서는 클로로포메이트기를 가수분해시킴으로써 올리고머에 결합된 음으로 하전된 산소원자를 제공할 때, 음으로 하전된 산소원자가 클로로포메이트기가 가수분해되는 속도보다 실질적으로 더 빠른 속도로 잔류 클로로포메이트기중 하나와 반응하도록 하는 조건하에서, 저분자량 올리고머 클로로포메이트의 클로로포메이트기를 선택적으로 가수분해시킨다. 이 속도차의 결과, 올리고머 클로로포메이트의 쇄가 연장되고 유용하기에 충분한 분자량을 갖는 폴리카보네이트가 생성된다. 폴리카보네이트를 제조하기 위한 이 "BCF" 방법의 개발 및 그에 따른 상당한 성과에 대폭적인 연구 노력이 소진되었지만, 이 방법을 추가로 개선시킬 기회가 아직 남아있다. 예를 들면, 올리고머 클로로포메이트를 고분자량 폴리카보네이트 생성물로 연속적으로 전환시킬 수 있고, 올리고머 폴리카보네이트를 제조하는데 사용된 것보다 추가된 포스겐과 생성물을 재접촉시키는데 의지하지 않고서도, 단량체 및 연쇄 중지제로부터 출발하여 하이드록시기를 매우 낮은 수준으로만 함유하는 폴리카보네이트 생성물을 수득하는 방법을 제공하는 것이 매우 바람직하다. 그러나, 흔히, "BCF" 방법은 바람직하지 못하게 높은 수준의 하이드록시기를 갖고 높은 수준의 잔류 단량체 및 연쇄 중지제를 함유하는 폴리카보네이트 생성물을 제공하는 바, 통상 폴리카보네이트의 연속적인 제조에 사용하기 적합하지 않다. 본 발명은 폴리카보네이트를 제조하는 "BCF" 방법에 지금까지 오랫동안 내재되어 온 이들 문제점 및 다른 문제점을 해결한다.

[0004] 발명의 개요

[0005] 한 요지에서, 본 발명은 계면 중합 조건하에서, 올리고머 클로로포메이트를 포함하는 용액을 산 수용체 및 촉매와 접촉시킴을 포함하는, 방향족 폴리카보네이트의 제조방법을 제공하는데, 여기에서, 상기 올리고머 클로로포메이트 용액은 총(gross) 농도의 클로로포메이트기, 전체(total) 농도의 방향족 하이드록실기 및 순(net)농도의 클로로포메이트기를 갖고, 상기 클로로포메이트기의 순농도는 클로로포메이트기의 총 농도와 방향족 하이드록실기의 전체 농도의 차이로서, 상기 용액 1리터당 클로로포메이트기 약 0.04몰보다 큰 값을 갖는다.

[0006] 다른 요지에서, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 제조되는 폴리카보네이트 및 상기 폴리카보네이트를 포함하는 제품에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

[0007] 본 발명은 본 발명의 바람직한 실시태양에 대한 하기 상세한 설명 및 본원에 포함된 실시예를 참조함으로써 더

욱 용이하게 이해될 수 있다. 본 명세서 및 후속하는 청구의 범위에서는, 다음과 같은 의미를 갖는 것으로 정의되는 다수의 용어가 인용된다.

[0008] 단수형은 달리 명확하게 표시되지 않는 한 복수형을 포함한다.

[0009] "임의적인" 또는 "임의적으로"는, 후속 기재되는 사건 또는 상황이 일어날 수 있거나 일어나지 않을 수 있고, 이 표현이 사건이 일어나는 경우 및 사건이 일어나지 않는 경우를 포함함을 의미한다.

[0010] 본원에 사용되는 용어 "폴리카보네이트"는 하나 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물로부터 유도되는 반복 단위를 혼입하는 폴리카보네이트를 일컬으며, 코폴리카보네이트 및 폴리에스터 카보네이트를 포함한다.

[0011] 본원에 사용되는 용어 "용융 폴리카보네이트"는 하나 이상의 다이하이드록시 방향족 화합물과 하나 이상의 다이아릴 카보네이트의 에스터 교환에 의해 제조된 폴리카보네이트를 나타낸다.

[0012] "BPA"는 본원에서 비스페놀 A로서 정의되며, 또한 2,2-비스(4-하이드록시페닐)프로페인, 4,4'-아이소프로필리덴다이페놀 및 p,p-BPA로도 알려져 있다.

[0013] 본원에 사용되는 용어 "비스페놀 A 폴리카보네이트"는 본질적으로 모든 반복 단위가 비스페놀 A 잔기를 포함하는 폴리카보네이트를 일컫는다.

[0014] 본원에 사용되는 용어 "폴리카보네이트 생성물"은 15,000달톤보다 큰 중량평균 분자량(M_w)을 갖는 폴리카보네이트 생성물을 나타낸다.

[0015] 본원에 사용되는 "올리고머"란 용어는 다수의 반복 단위를 갖고 15,000달톤 미만의 중량평균 분자량(M_w)을 갖는 중합체 부류를 나타낸다.

[0016] 본원에 사용되는 용어 "% 말단 캡(endcap)"은 하이드록실기가 아닌 폴리카보네이트 쇄 말단의 백분율을 일컫는다. 다이페닐 카보네이트 및 비스페놀 A로부터 제조된 비스페놀 A 폴리카보네이트의 경우, 약 75%의 "% 말단 캡" 값은 전체 폴리카보네이트 쇄 말단의 약 75%가 페녹시기를 포함하는 반면 상기 쇄 말단의 약 25%가 하이드록실기를 포함한다는 의미이다. 용어 "% 말단 캡" 및 "% 말단 캡핑"은 호환성 있게 사용된다.

[0017] 본원에 사용되는 "연쇄 중지제", "말단 캡핑제" 및 "말단 캡"이라는 용어는 동일한 의미를 갖고, 폴리카보네이트 생성물이 생성되는 중합 반응 동안 폴리카보네이트 생성물의 분자량을 조절하는데 사용되는 일작용성 화합물(예: p-큐밀페놀)을 일컫는다.

[0018] 본원에 사용되는 "하이드록시기" 및 "하이드록실기"란 용어는 같은 뜻을 갖고, 메탄올의 분자량 내지 획득될 수 있는 폴리카보네이트의 최고 분자량의 범위내에 속하는 임의의 분자량을 가질 수 있는 유기 분자에 부착된 OH 기를 일컫는다. 전형적으로는, 본원에 사용되는 상기 용어는 출발 올리고머 클로로포메이트에 부착된 OH 기 또는 폴리카보네이트 생성물에 부착된 OH 기를 나타낸다.

[0019] 본원에 사용되는 용어 "방향족 라디칼"은 1 이상의 원자가를 갖고 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 라디칼을 의미한다. 방향족 라디칼의 예는 페닐, 피리딜, 퓨란일, 티엔일, 나프틸, 페닐렌 및 바이페닐을 포함한다. 이 용어는 방향족 성분과 지방족 성분을 둘 다 함유하는 기, 예를 들어 벤질기, 펜에틸기 또는 나프틸메틸기를 포함한다. 이 용어는 또한 방향족 기 및 지환족 기를 둘 다 포함하는 기, 예컨대 4-사이클로프로필페닐 및 1,2,3,4-테트라하이드로나프탈렌-1-일도 포함한다.

[0020] 본원에 사용되는 용어 "지방족 라디칼"은 1 이상의 원자가를 갖고 원자의 선형 또는 분지된 배열(환상이 아님)로 이루어진 라디칼을 일컫는다. 이 배열은 질소, 황 및 산소 같은 헤테로원자를 포함할 수 있거나 또는 탄소와 수소로만 구성될 수 있다. 지방족 라디칼의 예는 메틸, 메틸렌, 에틸, 에틸렌, 헥실, 헥사메틸렌 등을 포함한다.

[0021] 본원에 사용되는 용어 "지환족 라디칼"은 1 이상의 원자가를 갖고 환상이지만 방향족이 아닌 원자 배열을 포함하며 방향족 고리를 추가로 포함하지 않는 라디칼을 일컫는다. 이 배열은 질소, 황 및 산소 같은 헤테로원자를 포함할 수 있거나 또는 탄소와 수소로만 구성될 수 있다. 지환족 라디칼의 예는 사이클로프로필, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 2-사이클로헥실에트-1-일, 테트라하이드로퓨란일 등을 포함한다.

[0022] 본 발명은 계면 조건하에서 올리고머 클로로포메이트 용액을 산 수용체 및 촉매와 반응시켜 고분자량 폴리카보네이트을 생성시키는, 폴리카보네이트의 제조방법에 관한 것이다. 올리고머 클로로포메이트는 하이드록실 말단기 및 클로로포메이트(ClOCO) 말단기 둘 다를 포함한다. 놀랍게도, 계면 조건하에서 중합되는 올리고머 클로로

포메이트의 용액에 존재하는 클로로포메이트 및 하이드록시 말단기의 농도가 적합하게 균형을 이루는 경우, 폴리카보네이트 생성물이 개선된 특성(예컨대, 감소된 양의 잔류 단량체와 연쇄 중지제를 함유함)을 갖는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 이렇게 제조된 폴리카보네이트 생성물은 감소된 수준의 하이드록시 말단기를 함유한다. 적합하게 균형을 이룬다는 것은, 중합되는 용액중의 하이드록시기와 클로로포메이트기의 상대적인 양 및 하이드록시기와 클로로포메이트기의 실제 농도가, 중합 반응 개시시에 올리고머 클로로포메이트 용액에 존재하는 클로로포메이트기의 "순농도"가 용액 1리터당 클로로포메이트기 약 0.04몰보다 크도록 하는 양 및 농도라는 의미이다. 본원에 사용되는 "순농도"는 중합 반응 개시시에 올리고머 클로로포메이트 용액에 존재하는 클로로포메이트기의 전체 농도(총 농도)와 하이드록시기의 농도의 차이로서 정의된다. 클로로포메이트기의 순농도가 용액 1리터당 클로로포메이트기 약 0.04 내지 약 1.2몰의 범위인 것이 바람직하다. "순농도"가 올리고머 클로로포메이트 용액에 존재하는 클로로포메이트기의 "총 농도"와 하이드록시기의 농도의 차이에 기초하고, 이들 농도가 반응 개시시에 올리고머 클로로포메이트를 함유하는 수-비혼화성 용매로 본질적으로 이루어지는 용액의 부피를 기준으로 한다는 점은 강조되어야 한다.

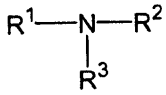
[0023] 나타낸 바와 같이, 중합은 계면 중합 조건에서 수행되며, 이는 반응 혼합물이 물, 물과 비혼화성인 하나 이상의 용매, 산 수용체, 촉매 및 중합되는 올리고머 클로로포메이트를 포함함을 의미한다.

[0024] 본 발명의 계면 반응 조건하에 사용될 수 있는 적합한 수-비혼화성 용매는 예컨대 메틸렌 클로라이드, 사염화탄소, 다이클로로에테인, 트라이클로로에테인 및 테트라클로로에테인 같은 염소화 지방족 탄화수소; 클로로벤젠, o-다이클로로벤젠 및 다양한 클로로톨루엔 같은 치환된 방향족 탄화수소이다. 염소화된 지방족 탄화수소, 특히 메틸렌 클로라이드가 바람직하다.

[0025] 적합한 산 수용체는 계면 반응 조건하에서 산 수용체로서 사용될 수 있는 알칼리 금속 또는 알칼리토금속 하이드록사이드, 예컨대 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화칼슘을 포함한다. 수산화나트륨 및 수산화칼륨, 특히 수산화나트륨이 바람직하다.

[0026] 촉매는 하기 화학식 I의 구조를 갖는 하나 이상의 아민 촉매를 포함한다:

화학식 I

[0027] 

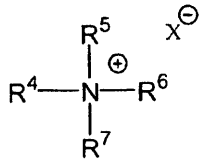
[0028] 상기 식에서,

R^1 내지 R^3는 독립적으로 결합, C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_4-C_{20} 사이클로알킬지방족 라디칼 또는 C_4-C_{20} 방향족 라디칼이다.

[0029] 화학식 I의 구조를 갖는 아민은 트라이에틸아민, 트라이뷰틸아민, N-뷰틸-N,N-다이메틸아민, 회니히 염기(Honig's Base), N-메틸피페리딘, 4-(N,N-다이메틸아미노)피리딘, N-에틸모폴린, 1,4-다이아자바이사이클로[2.2.2]옥테인, 1,5-다이아자바이사이클로[4.3.0]논-5-엔 등에 의해 예시된다.

[0030] 촉매는 하기 화학식 II의 구조를 갖는 4급 암모늄 화합물을 추가로 포함할 수 있다:

화학식 II

[0031] 

[0032] 상기 식에서,

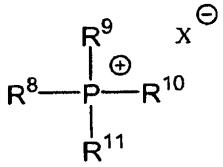
R^4 내지 R^7은 독립적으로 결합, C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_4-C_{20} 지환족 라디칼 또는 C_4-C_{20} 방향족 라디칼이고;

X^-는 유기 또는 무기 음이온이다.

[0033] 전형적으로, 음이온 X^-는 하이드록사이드, 할라이드, 카복실레이트, 페녹사이드, 설포네이트, 설페이트, 카보네이트 및 바이카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 하이드록사이드가 흔히 바람직하다. 화학식 II의 구조를 갖는 4급 암모늄 염은 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라뷰틸암모늄 하이드록사이드 등에 의해 예시된다.

[0034] 본 발명의 다른 실시태양에서, 촉매는 하기 화학식 III의 구조를 갖는 4급 포스포늄 화합물을 추가로 포함한다:

화학식 III

[0035] 

[0036] 상기 식에서,

R^8 내지 R^{11}은 독립적으로 결합, C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_4-C_{20} 지환족 라디칼 또는 C_4-C_{20} 방향족 라디칼이고;

X^-는 유기 또는 무기 음이온이다.

[0037] 전형적으로, 음이온 X^-는 하이드록사이드, 할라이드, 카복실레이트, 페녹사이드, 설포네이트, 설페이트, 카보네이트 및 바이카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된다. 하이드록사이드가 흔히 바람직하다. 화학식 III의 구조를 갖는 4급 포스포늄 염은 테트라뷰틸포스포늄 하이드록사이드, 테트라옥틸포스포늄 하이드록사이드, 테트라뷰틸포스포늄 아세테이트 등에 의해 예시된다.

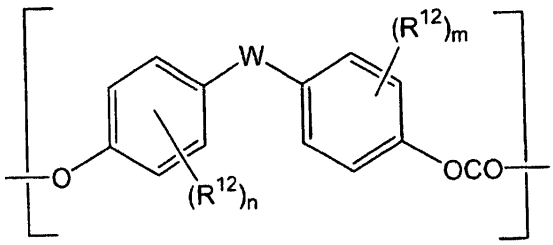
[0038] 화학식 II 및 III의 구조에서, 음이온 X^-는 전형적으로 하이드록사이드, 할라이드, 카복실레이트, 페녹사이드, 설포네이트, 설페이트, 카보네이트 및 바이카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 음이온이다. X^-가 카보네이트 또는 설페이트 같은 다가 음이온인 화학식 II 및 III의 구조 같은 오늄 염을 포함하는 촉매와 관련하여, 화학식 II 및 III의 구조에서의 양전하와 음전하는 적절하게 균형을 이루는 것으로 생각된다. 예를 들어, 화학식 III의 구조에서 R^8 내지 R^{11}이 각각 뷰틸기이고 X^-가 카보네이트 음이온인 테트라뷰틸포스포늄 카보네이트에서는, X^-가 $1/2(CO_3^{-2})$를 나타내는 것으로 생각된다.

[0039] 본 발명의 방법에 따라 사용되는 올리고머 클로로포메이트는 방향족 또는 지방족 반복 단위 또는 이들의 조합을 포함하는 올리고머 클로로포메이트일 수 있다. 지방족 반복 단위를 포함하는 올리고머 클로로포메이트는 지방족 다이올로부터 제조된 올리고머 클로로포메이트, 예컨대 1,6-헥세인다이올로부터 제조된 약 10의 올리고머화도를 갖는 올리고머 클로로포메이트에 의해 예시된다.

[0040] 방향족 반복 단위를 포함하는 올리고머 클로로포메이트는 다이하이드록시 방향족 화합물 단독 또는 이들의 혼합물로서의 임의의 다이하이드록시 방향족 화합물로부터 제조될 수 있다. 다이하이드록시 방향족 화합물은 비스페놀(예: BPA) 및 다이하이드록시벤젠(예: 레조르시놀, 하이드로퀴논 및 메틸 하이드로퀴논)에 의해 예시된다.

[0041] 본 발명의 한 실시태양에서, 올리고머 클로로포메이트는 하기 화학식 IV의 구조를 갖는 반복 단위를 포함한다:

화학식 IV

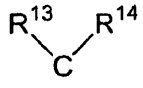
[0042] 

[0043] 상기 식에서,

[0044] R^{12}는 각각 독립적으로 할로겐원자, 나이트로기, 사이아노기, C_1-C_{20} 알킬기, C_4-C_{20} 사이클로알킬기 또는 C_6-C_{20} 아릴기이고;

[0045] n 및 m은 독립적으로 0 내지 4의 정수이고;

[0046] W는 결합, 산소원자, 황원자, SO_2 기, C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_6-C_{20} 방향족 라디칼, C_6-C_{20} 지환족 라디칼 또는

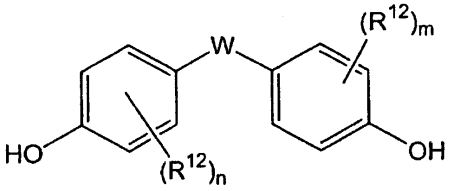


기 이고;

[0047] R^{13} 및 R^{14}는 독립적으로 수소원자, C_1-C_{20} 알킬기, C_4-C_{20} 사이클로알킬기 또는 C_4-C_{20} 아릴기이거나; 또는 R^{13}과 R^{14}는 함께 하나 이상의 C_1-C_{20} 알킬, C_6-C_{20} 아릴, C_5-C_{21} 아르알킬, C_5-C_{20} 사이클로알킬기 또는 이들의 조합에 의해 임의적으로 치환되는 C_4-C_{20} 지환족 고리를 형성한다.

[0048] 화학식 IV의 반복 단위를 포함하는 올리고머 클로로포메이트는 전형적으로 하기 화학식 V의 구조를 갖는 비스페놀 같은 비스페놀로부터 제조된다:

화학식 V

[0049] 

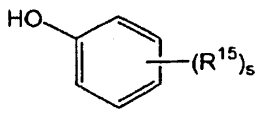
[0050] 상기 식에서,

R^{12}, n, m 및 W는 화학식 IV의 구조에서 정의된 바와 같다.

[0051] 화학식 V의 구조를 갖는 비스페놀의 예는 비스페놀 A; 2,2-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인; 2,2-비스(4-하이드록시-2-메틸페닐)프로페인; 2,2-비스(3-클로로-4-하이드록시페닐)프로페인; 2,2-비스(3-브로모-4-하이드록시페닐)프로페인; 2,2-비스(4-하이드록시-3-아이소프로필페닐)프로페인; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)사이클로헥세인; 1,1-비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)사이클로헥세인; 1,1-비스(4-하이드록시페닐)-3,3,5-트라이메틸사이클로헥세인; 4,4'-다이하이드록시-1,1-바이페닐; 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이메틸-1,1-바이페닐; 4,4'-다이하이드록시-3,3'-다이옥틸-1,1-바이페닐; 4,4'-다이하이드록시다이페닐에터; 4,4'-다이하이드록시다이페닐티오에터; 1,3-비스(2-(4-하이드록시페닐)-2-프로필)벤젠; 1,3-비스(2-(4-하이드록시-3-메틸페닐)-2-프로필)벤젠; 1,4-비스(2-(4-하이드록시페닐)-2-프로필)벤젠; 및 1,4-비스(2-(4-하이드록시-3-메틸페닐)-2-프로필)벤젠이다.

[0052] 전형적으로는, pH가 비스페놀과 포스겐의 계면 중합 반응에 전형적으로 이용되는 pH(약 10 내지 약 12의 pH)보다 다소 더 낮은(약 7 내지 약 9의 pH) 계면 반응 조건하에서 화학식 V의 구조를 갖는 비스페놀을 과량의 포스겐과 반응시킴으로써 올리고머 클로로포메이트를 제조한다. 미국 특허 제 4,737,573 호 및 제 5,973,103 호는, pH-조절되고 비(ratio)-조절되는 가성 소다 첨가하에 올리고머 클로로포메이트를 합성하는 연속식 및 회분식 제조를 예시한다. 과량의 포스겐은 사용되는 비스페놀의 몰수에 비해 약 3 내지 약 200몰% 과량의 포스겐을 나타내는 양의 포스겐을 의미한다. 종종 올리고머 클로로포메이트를 제조하는 동안 연쇄 중지제를 포함시키는 것이 바람직하다. 다르게는, 올리고머 클로로포메이트를 중합시키는 동안 연쇄 중지제를 첨가할 수 있다. 몇몇 실시태양에서는, 올리고머 클로로포메이트를 제조하는 동안 연쇄 중지제의 일부를 첨가하고, 올리고머 클로로포메이트를 중합하는 동안 제 2 분량의 연쇄 중지제를 첨가한다. 연쇄 중지제를 올리고머 클로로포메이트 혼합물에 첨가하는 실시태양에서는, 올리고머 클로로포메이트 혼합물이 본질적으로 포스겐을 함유하지 않게 된(유기 용액이 유기 용액의 중량에 기초하여 약 10ppm 미만의 포스겐을 함유함을 의미함) 후에만 상기 연쇄 중지제를 첨가하는 것이 유리하다. 연쇄 중지제는 전형적으로 p-큐밀페놀 같은 일작용성 페놀이다. 하기 화학식 VI의 구조를 갖는 일작용성 페놀이 올리고머 클로로포메이트를 제조하는데 사용하기 적합하다:

화학식 VI

[0053] 

[0054] 상기 식에서,

R^{15}는 C_1-C_{20} 지방족 라디칼, C_4-C_{20} 방향족 라디칼, 또는 C_3-C_{20} 지환족 라디칼이고;

s는 0 내지 5의 정수이다.

[0055] 사용되는 연쇄 중지제의 양은 전형적으로 사용되는 비스페놀의 몰수에 기초하여 약 0.1 내지 약 7몰%에 상응한다.

[0056] 적합한 일작용성 페놀의 예는 페놀, 4-페닐페놀, 카단올, 유겐올, 4-3급-뷰틸페놀, p-큐밀페놀, 3,5-다이메틸페놀 및 2,4-다이메틸페놀이지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0057] 회분식 또는 반-회분식 공정의 교반식 탱크 반응기 같은 임의의 적합한 반응 용기에서 또는 반응 용기의 임의의 조합에서 본 발명의 방법을 실행할 수도 있으나, 본 발명의 방법은 하나 이상의 연속 유동 반응기에서 이용되기에 특히 적합하다. 유동 반응기는 특별하게 한정되지 않으며, 반응물(올리고머 클로로포메이트 및 산 수용체), 촉매, 용매 및 물의 "상부(upstream)" 도입, 및 폴리카보네이트 생성물의 "하부(downstream)" 제거를 제공하는 임의의 반응기 시스템일 수 있다. 적합한 유동 반응기 시스템은 관상 반응기, 연속 교반식 탱크 반응기(CSTR), 루프 반응기, 칼럼 반응기 및 이들의 조합을 포함한다. 유동 반응기는 예컨대 제 1 CSTR로부터의 유출물이 제 2 CSTR의 투입물을 제공하고 그 다음도 이런 방식이도록 배열된 일련의 CSTR 같은 일련의 유동 반응기 구성요소를 포함할 수 있다. CSTR의 방출물이 칼럼 반응기로의 투입물인, 하부 칼럼 반응기로 연결된 제 1 CSTR에 의해, 다양한 유동 반응기 구성요소의 조합이 예시된다. 또한, 본 발명의 방법에 따라 사용되는 유동 반응기는, 예컨대 반응물을 단일 CSTR 내로 도입하고 CSTR 생성물을 병렬된 2개 이상의 관상 반응기의 배열 내로 도입하는 경우와 같이, 병렬 또는 네트워크 방식으로 배열된 유동 반응기 구성요소를 포함할 수 있다. 이러한 구성의 이점은 예를 들어 각 관상 반응기의 공급물 내로 연쇄 중지제를 상이한 비율로 도입함으로써 여러 등급을 동시에 제조할 수 있다는 것이다. 본 발명의 한 실시태양에서, 유동 반응기는 일련의 관상 반응기를 포함한다. 다른 실시태양에서, 유동 반응기는 일련의 연속 교반식 탱크 반응기를 포함한다. 유동 반응기 시스템에 부착된 하나 이상의 공급물 입구를 통해 반응물을 유동 반응기 시스템 내로 도입할 수 있다. 전형적으로는, 둘 이상의 공급물 입구를 통해 유동 반응기 내로 반응물, 용매 및 물을 도입하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 유기 용매(예: 메틸렌 클로라이드) 및 알칼리금속 하이드록사이드 수용액중 올리고머 클로로포메이트의 용액 및 유기 용매중 촉매의 용액을 관상 반응기의 상부 단부에 위치되거나 또는 그에 인접하여 위치된 별도의 공급물 입구를 통해 도입한다. 유동 반응기를 따라 다양한 지점에 위치된 다수의 공급물 입구를 통해 하나 이상의 반응물을 도입하는 다른 배열도 또한 가능하다. 전형적으로는, 반응물을 도입하는 속도에 의해, 유동 반응기에 존재하는 반응물의 상대적인 양을 조절한다. 예를 들어, 단위 시간당 특정한 몰수의 반응물을 전달하도록 조정된 펌프를 통해 상기 반응물을 유동 반응기 내로 도입할 수 있다.

[0058] 한 실시태양에서, 본 발명의 방법은 다음 단계를 포함한다:

[0059] (a) 총 농도의 클로로포메이트기, 전체 농도의 방향족 하이드록실기 및 순농도의 클로로포메이트기를 갖는, 올리고머 클로로포메이트를 포함하는 용액을, 유동 반응기 내로 연속적으로 도입하는 단계(이 때, 상기 클로로포메이트기의 순농도는 클로로포메이트기의 총 농도와 방향족 하이드록실기의 전체 농도의 차이로서, 상기 용액 1리터당 클로로포메이트기 약 0.04몰보다 큰 값을 가짐);

[0060] (b) 산 수용체 및 촉매를 상기 유동 반응기 내로 연속적으로 도입하는 단계; 및

[0061] (c) 방향족 폴리카보네이트 생성물을 포함하는 유출물을 연속적으로 제거하는 단계.

[0062] 한 실시태양에서, 클로로포메이트기의 상기 순농도는 상기 용액 1리터당 클로로포메이트기 약 0.04 내지 약 0.12몰의 범위이다.

[0063] 한 실시태양에서, 상기 유동 반응기 시스템은 하나 이상의 관상 반응기, 하나 이상의 연속 교반식 탱크 반응기, 하나 이상의 루프 반응기, 하나 이상의 칼럼 반응기 또는 이들이 조합을 포함한다.

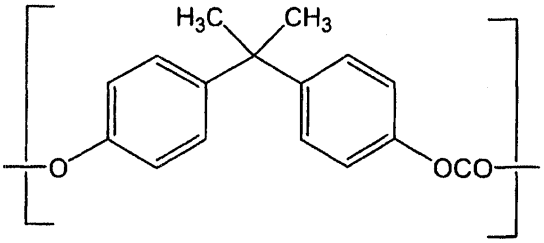
[0064] 또 다른 실시태양에서, 본 발명은 다음 단계를 포함하는, 비스페놀 A 폴리카보네이트의 제조방법을 제공한다:

[0065] (a) 총 농도의 클로로포메이트기, 전체 농도의 방향족 하이드록실기 및 순농도의 클로로포메이트기를 갖는, 올리고머 클로로포메이트를 포함하는 메틸렌 클로라이드 용액을, 유동 반응기 내로 연속적으로 도입하는 단계(이때, 상기 클로로포메이트기의 순농도는 클로로포메이트기의 총 농도와 방향족 하이드록실기의 전체 농도의 차이로서, 상기 용액 1리터당 클로로포메이트기 0.04 내지 약 0.12몰의 값을 갖고, 상기 올리고머 클로로포메이트는 하기 화학식 VII의 구조를 갖는 반복 단위를 포함함);

[0066] (b) 수산화나트륨과 물의 용액 및 메틸렌 클로라이드중 트라이에틸아민 촉매의 용액을 상기 유동 반응기 내로 연속적으로 도입하는 단계; 및

[0067] (c) 방향족 폴리카보네이트 생성물을 포함하는 유출물을 연속적으로 제거하는 단계:

화학식 VII

[0068] 

[0069] 본 발명의 한 실시태양에서는, 올리고머 클로로포메이트를 제조하는데 연쇄 중지제를 사용하지 않는다. 그러나, 연쇄 중지제, 산 수용체, 촉매 및 본질적으로 포스겐을 함유하지 않는 올리고머 클로로포메이트(화학식 IV의 반복 단위를 포함함)를 유동 중합 반응기 내로 도입하고 계면 조건하에서 연속적으로 중합시킨다.

실 시 예

[0070] 하기 실시예는 당해 분야의 숙련자에게 본원에 청구된 방법을 어떻게 수행 및 평가하는지에 대한 상세한 설명을 제공하기 위하여 기재되며, 본 발명자들이 본 발명으로서 간주하는 영역을 한정하고자 하지는 않는다. 달리 표시되지 않는 한, 부는 중량 기준이고, 온도는 ℃ 단위이다.

[0071] 분자량은 수평균 분자량(M_n) 또는 중량평균 분자량(M_w)으로서 보고되며, 폴리스타이렌(PS) 분자량 기준물을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정하였다.

[0072] 비스페놀 공급물로서 "BPA 오일"을 사용하여 연속 교반식 탱크 반응기(CSTR)에서 클로로포메이트 올리고머를 제조하였다. 가열기, 진탕기, 상부 공간(headspace) 질소 입구, 압력 게이지, 및 반응기 기부에 위치된 생성물 제거 포트가 장치된 5갤런들이 가압식 반응 용기에 BPA 박편(4Kg)과 탈이온수(4Kg)를 채워넣음으로써 "BPA" 오일을 제조하였다. BPA를 물과 혼합하기 전에, 물을 불활성 기체로 스파징시켰다. 용기를 밀봉하고, 고체 BPA와 물의 혼합물을 진탕시키지 않으면서 약 2시간동안 120℃로 가열하였다. 약 2시간 후, 대부분의 비스페놀 고체가 용융되어, 2개의 액체 상, 즉 물을 다량으로 함유하는 상부 상 및 BPA를 다량으로 함유하는 하부 상으로 이루어진 본질적인 2상 시스템을 제공하였다. BPA를 다량으로 함유하는 상을 "BPA 오일"이라고 한다. 더 적은 양의 물을 사용하면, 하나의 상, 즉 바닥의 BPA 오일 상만이 생성된다. 임의의 잔류하는 고체 BPA의 용융을 촉진시키기 위하여 진탕기를 작동시켰다. BPA 오일과 물이 풍부한 상의 유화를 방지하기 위하여, 진탕기를 약 30rpm의 저속으로 작동시켰다. 진탕기는 각각 간격을 두고 배치된 4개의 블레이드가 장치된 임펠러를 2개 가졌다. 물이 끓지 않도록 하기에 충분한 압력으로 질소 대기를 반응 혼합물 위에서 유지시켰다. BPA 오일 상을 반응기로 공급할 때 진탕을 임의적으로 계속하거나 중단시켰다. 전달 라인을 가열하고 125℃에서 유지시켰다.

[0073] 실시예 1: 클로로포메이트 올리고머 "A", "B" 및 "C"의 제조

[0074] 클로로포메이트(CF) 올리고머 "A"를 포함하는 메틸렌 클로라이드 용액을 제조하는데 사용되는 작동 조건이 아래 표 1에 기재되어 있다. 올리고머 클로로포메이트 "B" 및 "C"를 포함하는 메틸렌 클로라이드 용액을 유사하게 제조하였다.

표 1

CF 올리고머 "A" 제조의 작동 조건

1500mL	반응기 부피
4.20	p-큐밀페놀 말단 캡의 몰%(BPA 유도된 반복 단위의 몰에 대해)
200	CH_2Cl_2 공급물중 트라이에틸아민(TEA)의 농도(ppm)
0.2	BPA 오일 공급물중 물의 중량 분율
20	NaOH 공급물의 농도(중량% NaOH)
5.15	포스겐 공급 속도(g/분)
18.9	NaOH 용액 공급 속도(g/분)
14.0	BPA 오일 공급 속도(g/분)
66.9	CH_2Cl_2/TEA 공급 속도(g/분)

[0075]

[0076] 반응기는 재순환 루프 및 수반되는 재순환 펌프, 이중 평면-블레이드 임펠러를 갖는 교반기 및 환류 응축기가 장치된 1.5리터들이 유리 용기를 포함하였다. 반응기는 포스겐(임펠러 근처에서 표면 아래로 첨가함), 가성 소다(표면 위로 첨가함), 메틸렌 클로라이드 및 트라이에틸아민 용액, 및 BPA 오일(80중량% BPA 및 20중량% H_2O)을 첨가하기 위한 공급 포트를 가졌다. 응축기는 가성 소다 세척기로 배기되고, 이는 다시 환기가 잘 되는 증기 후드의 대기로 배기되었다. 트라이에틸아민을 함유하는 메틸렌 클로라이드 공급물을 반응기 상부 공간을 통해 전달되는 공급물 스트림으로서 반응기 내로 도입하였다. BPA를 재순환 루프상에 위치된 입구를 거쳐 반응기 내로 도입하였다. 이러한 첨가 지점의 선택에 의해 BPA 오일 공급 시스템 상에 배압이 제공되어, BPA 오일 용액으로부터의 수증기의 배출을 방지함으로써 전달 라인에서의 BPA의 응고를 방지하였다. 오일 혼합물을 반응기 액체 표면 위로 공급하는 것과 같은 다른 공급 옵션을 시험하였다. 그 결과, 수증기의 배출 및 전달 라인에서의 BPA의 응고로 인해 막혀버렸다. 처음에는 반응기가 약 2 대 1의 부피비로 메틸렌 클로라이드와 물을 함유하였으며, 이 때 반응기중 메틸렌 클로라이드와 물의 혼합물의 전체 부피는 약 1리터였다. 이어, 재순환 루프 펌프를 작동시킨 다음, 다음과 같은 순서대로 공급물을 출발시켰다: 먼저 메틸렌 클로라이드, 이어 BPA 오일, 가성 소다(수산화나트륨 20중량%) 및 마지막으로 포스겐. 모든 공급물은 유동을 조절하면서 첨가하였다. 즉, 각 반응물을 도입하는 속도에 의해 상기 반응물의 양을 조절하였다. 반응기 pH를 모니터링하였지만 조절하지는 않았다. 배기 세척기 내에 존재하는 수 칼럼에 의해 반응기 압력을 대기압보다 약간 더 높게 유지하였다. 재순환 루프상에 위치된 출구를 거쳐 반응기의 내용물의 일부를 연속적으로 제거함으로써, 반응기 내에서의 반응 혼합물의 부피를 유지시켰다. 출구는 재순환 펌프 이후 및 BPA 오일이 도입되는 재순환 루프 공급 입구 이전의 위치에 위치하였다. 임의의 추가적인 반응을 방지하기 위하여, 올리고머 클로로포메이트 생성물을 1N HCl 내로 수집하였다. 총 클로로포메이트("총 [CF]") 농도, 순 클로로포메이트("순 [CF]") 농도 및 중량평균 분자량(M_w)면에서 올리고머 클로로포메이트 "A" 생성물을 특징짓는 데이터가 표 2에 기재되어 있다. 표 2에서, 올리고머 클로로포메이트 "A"의 분자량은 폴리스타이렌 분자량 기준물을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 중량평균 분자량(M_w)으로서 제공된다. "순" 및 "총" 클로로포메이트 농도는 메틸렌 클로라이드 용액중 올리고머 클로로포메이트의 용액 1리터당 클로로포메이트기(ClCOO)의 몰로서 표현된다. 올리고머 클로로포메이트 "A", "B" 및 "C"에 대한 추가적인 데이터는 표 3에 기재되어 있다.

표 2

올리고머 클로로포메이트 "A"의 특징

7,080달톤	M_w(폴리스타이렌 기준물)
0.048M	순 클로로포메이트 수준
0.179M	총 클로로포메이트 수준

[0077]

[0078] 실시예 2 내지 11: 올리고머 클로로포메이트의 중합

[0079] 시뮬레이션된 플러그 유동 반응기에서 올리고머 클로로포메이트 "A" 및 "B"의 중합을 수행하였다(실시예 2 내지 10). 관상 연속 유동 반응기에서도 올리고머 클로로포메이트 "A"를 중합시켰다(실시예 11). 실시예 2 내지 11에서 수득된 결과를 올리고머 클로로포메이트 "C"의 중합(비교예 1) 및 표준 회분식 반응 조건하에서의 비스페놀 A와 포스겐의 중합(비교예 2 내지 7)과 비교한다. 본 발명의 방법에 따른 올리고머 클로로포메이트의 연속적인 중합에 통상적으로 유용한 작동 조건 및 바람직한 작동 조건이 표 3에 기재되어 있다.

표 3

연속 중합을 위한 작동 조건

매개변수	범위	바람직한 범위
CF 올리고머 M_w	2,000-10,000달톤	4,000-8,000달톤
"순" 클로로포메이트	0.04-0.12M[a]	0.045-0.08M[a]
트라이에틸아민 촉매	0.5-3.0몰%[b]	0.8-1.2몰%[b]
수성 상 분율	0.25-0.40[c]	0.28-0.38[c]
% 과량 NaOH	5-15%[d]	5-15%[d]
중량% 고체	5-25%(CH_2Cl_2에 대한)	12-22%
온도	20-50℃	30-45℃
압력	0-200psig	0-100psig

[a]M=유기 상 1리터당 클로로포메이트기의 몰.

[b]몰%는 비스페놀-유도된 반복 단위의 몰의 백분율로서 표현된 트라이에틸아민의 몰수를 나타낸다.

[c]전체 부피의 백분율로서 표현된 수성 상의 부피.

[d]하이드록시기 1몰당 NaOH 1몰+올리고머 공급 혼합물중 순 클로로포메이트기 1몰당 NaOH 2몰의 화학량론적 요구량을 초과하는 과량의 몰%.

[0080]

[0081] "시뮬레이션된 플러그 유동 반응기"를 사용하여 본 발명의 방법을 설명하였다. 가열 맨틀 또는 수욕, 테플론(TEFLON) 패들-형 진탕기, 환류 응축기, pH 전극 및 가성 소다(NaOH 용액) 및 촉매를 신속하게 첨가하기 위한 포트가 장치된 500mL들이 교반식 모튼(Morton) 플라스크에서 반응을 수행하였다. 반응기에 먼저 올리고머 클로로포메이트 용액 "A", "B" 또는 "C"(미리 제조됨) 100mL를 넣고, 가열 맨틀 또는 수욕을 사용하여 목적하는 출발 반응 온도로 만들었다. 진탕을 개시시켰다. 0시간에, 중합에 사용되는 NaCl 및 NaOH를 모두 함유하는 수용액 및 트라이에틸아민 촉매를 반응기에 신속하게 채워넣었다. 시판되는 포스겐 검출 종이를 사용하여 잔류 클로로포메이트가 검출되지 않을 때까지 매 30초마다 샘플을 채취하였다. 중합 반응을 수행하는 이 방법을 "시뮬레이션된 플러그 유동 반응"이라고 지칭하는데, 왜냐하면 반응기 내용물이 플러그 유동 반응기를 통해 통과할 때 유체 덩어리를 나타내기 때문이다. 중합 시간은 클로로포메이트가 검출되지 않는 최초 샘플의 시간으로 취해졌다. 클로로포메이트와 방향족 하이드록실기 사이의 임의의 가능한 반응을 억제하고 모든 잔류 단량체 및 말단 캡을 유기 상으로 몰아넣기 위하여, 각 샘플을 1N HCl로 급랭시켰다. 이어, 폴리스타이렌 기준물을 사용하여 중량평균 분자량(M_w) 및 수평균 분자량(M_n) 값을 수득하기 위한 GPC에 의해 유기 상을 분석하였다. 2-클로로-1,3,2-다이옥사포스폴레인으로 유도화시킨 후 ^{31}P NMR에 의해 잔류 방향족 하이드록실 및 유리 BPA에 대해 샘플을 분석하였다. 실시예 2 내지 10 및 비교예 1의 데이터는 표 4a 및 4b에 기재되어 있다. "ppm"으로 기재된 값은 단리 및 건조된 고체 수지 1kg당 성분의 mg수를 나타낸다. 고전단 조건하에 고온의 물 중에서 메틸렌 클로라이드를 증발시킴으로써 메틸렌 클로라이드 용액으로부터 폴리카보네이트를 단리하였다. 이들 결과는, 다양한 작동 조건하에서 중합 반응을 수행하여 비교적 짧은 반응 시간(약 10분 이하)의 조건하에서 방향족 하이드록실기를 실질적으로 함유하지 않는 생성물을 생성시킬 수 있음을 보여준다. 데이터는 또한, 계면 중합 단계에서 사용되는 용매 1리터당 클로로포메이트기 약 0.04몰을 초과하는 순 클로로포메이트 농도를 갖는 것의 중요성을 보여준다(실시예 2 내지 10과 비교예 1을 비교함).

표 4a

시뮬레이션된 플러그 유동 중합 조건하에서의 클로로포메이트 올리고머의 중합

실시예	CF	총 [CF][a]	순 [CF][b]	출발 올리고머 M_w	진탕 속도[c]	몰% TEA[d]	% 과량 NaOH[e]	온도(℃)
2	A	0.179	0.048	7,080	320	0.8	5	35
3	A	0.179	0.048	7,080	320	1.2	5	20
4	A	0.179	0.048	7,080	170	0.8	5	20
5	A	0.179	0.048	7,080	170	1.2	15	20
6	A	0.179	0.048	7,080	205	1	10	27.5
7	B	0.234	0.124	3,900	320	1.2	15	35
8	B	0.234	0.124	3,900	320	0.8	5	35
9	B	0.234	0.124	3,900	320	0.8	15	20
10	B	0.234	0.124	3,900	320	1.2	5	20
CE-1	C	0.150	0.034	6,650	320	1.0	10	20-25

[a]유기 상 1리터당 클로로포메이트기의 몰.

[b]유기 상 1리터당 (클로로포메이트기의 몰 - 하이드록시기의 몰).

[c]1분당 회전수(rpm) 단위의 진탕 속도.

[d]존재하는 BPA-유도된 반복 단위 1몰당 TEA(트라이에틸아민)의 몰%.

[e]하이드록시기 1몰당 NaOH 1몰+올리고머 공급 혼합물중 순 클로로포메이트기 1몰당 NaOH 2몰의 화학량론적 요구량을 넘는 과량의 몰%.

[0082]

표 4b

실시예	물의 부피 분율[e]	중합 시간(분)	생성물 M_w	M_w/M_n	ppm 잔류 OH	ppm 잔류 BPA
2	0.33	4	36,970	2.64	<5	<30
3	0.25	4	37,010	2.65	<5	<30
4	0.33	12	35,460	2.59	<5	<30
5	0.33	7.5	36,590	2.61	<5	<30
6	0.29	7	36,040	2.60	<5	40
7	0.25	7	34,640	2.68	<5	<30
8	0.25	5.5	36,190	2.65	<5	<30
9	0.33	4	37,180	2.65	6	<30
10	0.33	4	38,310	2.69	11	<30
CE-1[f]	0.33	2	31,890	2.58	>500[g]	10,000[h]

[e]반응 혼합물의 전체 부피에 대한 수성 상의 부피 분율.

[f]"CE-1"은 비교예 1이다.

[g]500ppm보다 많은 잔류 방향족 OH기가 존재함.

[h]GPC 면적 집계에 기초함: 중합체에 대한 BPA

[0083]

[0084] 실시예 11: 관상 반응기에서의 연속 중합

[0085] 사용되는 관상 반응기는 9개의 혼합 구역 및 이들 각각에 후속하는 "체류 시간" 구역을 포함하였다. 관상 반응기의 길이에 따른 혼합 구역 및 이들의 위치는 다음과 같았다: 각각 외경 3/16인치(3/16인치의 외경) 및 길이 4-7/8인치의 케닉스(KENICS; 등록상표)-유형의 KO-FLO(등록상표) 혼합기, 및 외경 1/4인치 및 길이 7인치의 KO-FLO(등록상표) 정적 혼합기로 이루어진 혼합 구역 1 및 2; 각각 고전단을 발생시킬 수 있는 테플론 혼합 삽입물이 장치된, 길이 7인치 및 내경 1/8인치의 테플론 관으로 이루어진 혼합 구역 3 내지 7(5개의 구역); 각각 외경 1/4인치의 KO-FLO 혼합기를 포함하는 혼합 구역 8 및 9(2개의 구역). 언급된 각 혼합 구역에 "체류 시간" 구역이 후속하였다. 처음 8개의 "체류 시간" 구역은 각각 1/4인치(0.25인치)의 외경을 갖는 길이 10피트의 구리 관으로 구성되었고; 제 9 체류 시간 구역은 1/4인치(0.25인치)의 외경 및 18피트의 길이를 갖는 테플론 관으로 이루어졌다. 9개의 혼합 구역 및 9개의 "체류 시간" 구역을 포함하는 관상 반응기 시스템의 전체 부피는 465mL였다. 관상 반응기는 절연된 부분이 없었다. KO-FLO 정적 혼합기는 고강도 혼합을 달성하기 위해서가 아니라 주로 블렌딩하기 위해서 디자인된다. 또한, 관의 "체류 시간" 구역은 무시될 수 있는 추가적인 혼합을 제공하였다. 제 1 혼합 구역 단부에서 관상 반응기로 연속적으로 공급되었다. 다음과 같은 3가지 별도의 공급 스트림을 도입하였다: 제 1 공급물, 실시예 1에서 제조된 올리고머 클로로포메이트 "A"의 메틸렌 클로라이드 용액; 제 2 공급물, 수산화나트륨과 염화나트륨의 수용액; 및 제 3 공급물, 촉매 스트림(메틸렌 클로라이드 용액중 트라이에틸아민). 임의적으로는, 가성 소다 및 촉매의 추가적인 스트림과 연속적인 올리고머화 반응기로부터의 2상

혼합물을 반응기에 공급할 수 있다. 표 5는 실시예 11의 반응에 사용되는 작동 조건을 보여준다. 모든 공급물은 칭량 펌프를 통해 상온(22℃)에서 전달하였다. 폴리카보네이트 생성물을 함유하는 반응기 유출물을 최종 체류 시간 구역의 단부에서 수집하고 1N HCl로 급랭시켰다. 이어, GPC에 의해 분자량 분포에 대해 유기 상을 특징지었다. 단리 및 건조된 폴리카보네이트 생성물을 ^{31}P-NMR에 의해 잔류 방향족 하이드록실 함량, 잔류 BPA 함량 및 p-큐밀페놀 말단 캡 함량에 대해 분석하였다.

표 5

실시예 11에 사용된 작동 조건

제 1 공급물(유기 공급물)	0.775gm-몰 반복 단위/L 유기 공급물
	순 [CF]: 0.048gm-몰/L
	총 [CF]: 0.179gm-몰/L
	반복 단위(올리고머화기에 첨가됨)에 대한 말단 캡 4.2몰%
	76gm/분 공급 속도
제 2 공급물(수성 공급물)	1.6중량% NaOH
	17중량% NaCl
	36.7±1.1gm/분 수성 공급 속도
	화학량론적 NaOH 공급 속도의 1.069배
제 3 공급물(촉매 공급물)	0.0157gm 트라이에틸아민/gm TEA의 CH_2Cl_2 용액
	3.9±0.8gm/분 촉매 용액 공급 속도
	반복 단위에 대한 1.037몰%
수성 상 분율	0.33
압력 강하	95-100psig
체류 시간	4.8분

[0086]

[0087] 폴리카보네이트 생성물 조성물을 함유하는 유출물을, 실시예 11을 구성하는 실험 과정 동안 3회 샘플 추출하였다. 폴리카보네이트 생성물에 대한 데이터는 아래 표 6에 기재되어 있다. 8분간의 기간에 걸쳐 이들 샘플을 채취하였다.

표 6

실시예 11, 폴리카보네이트 생성물 특성

M_w	35,760-36,020달톤(PS 기준물)
M_w/M_n	2.66-2.67
잔류 ArOH	7-25ppm(중량/중량 고체 중합체)
잔류 BPA	228-1150ppm
잔류 PCP 말단 캡	<60ppm

[0088]

[0089] 따라서, 이 방법은 10분 미만의 체류 시간내에 완전히 캡핑된 중합체를 생성시킨다. 약간 더 높은 순 클로로포메이트 수준을 갖는 공급물을 사용함으로써, 30ppm 검출 한계 미만의 잔류 BPA 수준을 수득하게 되는 것으로 주장된다. "잔류 ArOH"는 단리 및 건조된 폴리카보네이트 생성물의 전체 잔류 방향족 하이드록실기를 말한다. 유사하게, "잔류 BPA" 및 "잔류 PCP 말단 캡"은 단리 및 건조된 생성물 폴리카보네이트중 각각 비스페놀 A 및 p-큐밀페놀의 농도를 일컫는다.

[0090] 비교예 2 내지 7: 회분식 중합

[0091] 하기 실험 내용은 비교예 3, 5 및 7에서 수행된 단계를 나타낸다. "재포스겐화" 단계를 이용하지 않는 것을 제외하고는 동일한 방식으로 비교예 2, 4 및 6을 수행하였다.

[0092] 실시예 1에서와 같이 장치된 반응기에 BPA(165g), CH_2Cl_2(572mL), H_2O(325mL), p-큐밀페놀(6.907g), 트라이에틸아민(0.73g) 및 50중량% NaOH(5g)를 채워넣었다. 15.7분동안 5.0g/분의 속도로 포스겐을 혼합물에 첨가하였다. pH를 10.5의 설정된 값으로 유지시키기 위하여 포스겐을 첨가하는 동안 물중 50중량% 수산화나트륨의 용액(50중량% NaOH)을 적가하였다. 포스겐을 다 첨가한 후, 반응 혼합물의 샘플을 제거하고 1N HCl로 급랭시켰다. 샘플을 "반응 종결" 샘플이라고 하였다. 이어, 실시예 3, 5 및 7의 경우에는, 추가적인 포스겐(5g)을 반응 혼합물내로 도입하였다. 다시, 충분한 양의 50중량% NaOH를 첨가하여 pH를 약 10.5로 유지시켰다. 이 제 2 포스겐 첨가를 종결한 후, 반응 혼합물의 제 2 샘플을 제거하고 1N HCl로 급랭시켰다. 이 샘플을 "재포스겐화" 샘플이라고 하였다. 비교예 2 내지 7의 데이터는 아래에 기재되어 있다. 비교예 2 내지 7 각각에서는, 비교예 3, 5 및 7에서 수행된 제 2 포스겐화 단계("재포스겐화") 동안 사용된 포스겐을 고려하지 않고, BPA 1몰당 1.07몰의

포스겐을 사용하였다. 비교예 3, 5 및 7에서는, BPA 1몰당 전체 1.14몰의 포스겐이 사용되었다. 표 7에서, "ppm 잔류 OH"라는 제목은 단리 및 건조 후 하이드록실기의 중량(폴리카보네이트 생성물 100만 중량부당 중량부로서 표시됨)으로서 표현된 농도를 나타낸다. 유사하게, "ppm 잔류 BPA"라는 제목은 폴리카보네이트 생성물에 존재하는 BPA의 양을 나타내고, 이 BPA의 양은 단리 및 건조된 폴리카보네이트 생성물 100만부당 BPA 부로서 표현된다.

표 7

비교예

[0093]

실시예	재포스겐화 여부	M_w	M_w/M_n	ppm 잔류 OH	ppm 잔류 BPA
CE-2	없음	39320	2.61	47	<30
CE-3	있음	38920	2.58	9	<30
CE-4	없음	38780	2.63	16	<30
CE-5	있음	39230	2.60	13	<30
CE-6	없음	38540	2.61	25	<30
CE-7	있음	39010	2.61	27	<30

[0094] 표 7의 데이터는, 시뮬레이션된 플러그 유동 반응 및 관 반응 둘 다에서 수득된 다분산도(M_w/M_n)가 회분식 조건하에서 수득된 것에 필적함을 보여준다. 또한, 회분식 조건하에서는, 상당한 과량의 포스겐이 사용될 때에도 잔류 방향족 하이드록실이 존재한다는 것도 눈에 띈다. 따라서, 본 발명의 방법은 낮은 잔류 하이드록실기 수준을 달성하기 위하여 사용되어야 하는 과량의 포스겐의 양을 제한하는 추가적인 이점을 제공하는 것으로 보인다.

[0095] 본 발명의 바람직한 실시태양을 특별히 참조하여 본 발명을 상세하게 기재하였으나, 당해 분야의 숙련자는 본 발명의 원리 및 영역 내에서 변화 및 변형시킬 수 있음을 알 것이다.